

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)
[First Hit](#)

☐ [Generate Collection](#)

L11: Entry 13 of 14

File: DWPI

Jul 26, 1977

DERWENT-ACC-NO: 1977-63807Y
DERWENT-WEEK: 197736
COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Crosslinked polyamide film type adhesive - prepd. by dispersing polyamide into epoxy silane and e.g. polyvinyl butyral soln.

PRIORITY-DATA: 1976JP-0005449 (January 22, 1976)

[Search Selected](#)

[Search ALL](#)

[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 52089141 A	July 26, 1977		000	
<input type="checkbox"/> JP 80012151 B	March 31, 1980		000	

INT-CL (IPC): C08L 77/00; C09J 3/16; C09J 7/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 52089141A

BASIC-ABSTRACT:

A resin and epoxy silane are dissolved in a non-solvent for polyamide. Polyamide powder of >90 wt.% pass through 150 Tyler sieve is dispersed and the solution formed into a film or sheet by the usual process. As epoxy silane, which is a curing agent for polyamide is wrapped with a resin other than polyamide, its reactivity is low under normal conditions. Storage stability is improved. The polyamide melts and reacts with epoxy silane for crosslinking to occur. Excellent adhesion is displayed. Solvent can be selected from a wide range, so it is not flammable, toxic or hazardous.

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

⑩日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭52-89141

⑫Int. Cl.²

識別記号

⑬日本分類

庁内整理番号

⑭公開 昭和52年(1977)7月26日

C 09 J 7/00

24(5) D 12

7243-48

C 08 L 77/00

24(5) B 524.1

6970-48

C 09 J 3/16

24(5) C 11

7102-48

25(1) D 4

6746-48

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮フィルム状接着剤の製造方法

⑯発明者 松原隆

⑰特 願 昭51-5449

⑱出 願 昭51(1976)1月22日

同

⑲発明者 広瀬俊良

名古屋市港区船見町1-1 東亞
合成化学工業株式会社内

黒田祐輔

名古屋市港区船見町1-1 東亞
合成化学工業株式会社研究所内

⑳出 願 人 東亞合成化学工業株式会社

同

小出正樹

名古屋市港区船見町1-1 東亞

合成化学工業株式会社研究所内

東京都港区西新橋1丁目14番1
号

明 細 書

1. 発明の名称

フィルム状接着剤の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ポリアミドに対する非溶剤に溶解可能な樹脂及びエポキシシランを溶解し、該溶剤に150タイラーメツシユふるい通過90% (重量)以上のポリアミド粉末を分散させ、次いで常法によりフィルム又はシートとすることを特徴とするフィルム状接着剤の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリアミドに対する非溶剤に溶解可能な樹脂及びエポキシシランを溶解し、該溶剤に150タイラーメツシユふるい(重量)90%以上のポリアミド粉末を分散させ、次いで分散溶剤からフィルム又はシートとすることを特徴とするフィルム状あるいはテープ状接着剤の製造方法である。

本発明者らのある者は、エポキシシランとポリ

アミドより成る接着剤組成物を提案し、かかる組成物が加熱により硬化可能であることと見出し工業的に価値あることを示した。

本発明は、これらの改良製法に関し、その目的とするところは、第一に工業的に有利に接着剤を提供すること、第二に接着強度、耐水性、耐候性などを損なうことなく工業的に重要な保存安定性を大巾に向上させることである。

ポリアミドは、接着剤として有用であり、更にエポキシシランと組合せることにより架橋するとともに大巾に接着強度が向上し、耐熱性、耐久性に富む構造用接着剤となる。

しかしながら工業的にかかる接着剤を得ようとすると種々の不都合が生ずる。

その第一は、加熱硬化型であるため、T-ダイ、インフレーションなどの溶融押出しによりフィルム化しようとするときポリアミドの融点以上の温度においては架橋反応が進行し装置についてトラブルの原因ともなり、得られたフィルムの接着剤としての性能が失われるなどの欠点がある。

り、第二は、溶媒からフィルムを形成しようとするポリアミドに対する溶剤としてはメタノールなどの低分子アルコール、メタクレゾールなどのフェノール類、ギ酸などの強い酸があるが、工業的にかかる溶剤を用いようとする沸点が低すぎるため開放系では溶剤の揮発による組成変化、粘度変化が生じ均質な製品が得られず、逆にフェノールのごとき高沸点溶剤を用いればコスト高、毒性、装置の腐食などが避けられない欠点があり、第三は、エポキシシランとポリアミドの均一溶媒からえた組成物は、ポリアミドとエポキシシランの架橋反応が常態下に於ても進行し、保存安定性が充分でなく、工業的に用いようとする接着強度のバラツキ、品質管理上の問題が生じるなどの欠点があることである。

本発明者らは、かかる欠点を克服すべく鋭意検討を重ねた結果、ポリアミドに対する非溶剤に溶解可能で且つ^成膜可能な樹脂及びエポキシシランを溶解し溶媒となし、この溶媒に150℃

きわめて広範囲に適用できるが、溶媒から^成膜可能な樹脂が好ましく用いられ、例えばポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、エチレン-酢ビ共重合体、ポリウレタン、二塩基酸と多価アルコールから得られる、例えばポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂などの各種ポリエステル樹脂（具体例としては東レ社製PBT樹脂、三菱レーヨン社製のタクベツトPBT、東洋紡社製のバイロン200、300、ペルブレン、富士写真フィルム社製のスタフイツクスなどが挙げられる）、各種アクリル樹脂（メチルメタクリレート重合体、共重合体で具体的には三菱レーヨン社製のアクリベツト、アクリコンAMなど）、ニトリルゴム、クロロブレンゴムなどの1種若しくは2種以上が用いられる。

またかかる樹脂に対する溶剤としては、例えばポリビニルブチラールに対してはシクロヘキサノン、メチルセロソルブイソプロパノール/トルエン（1/1重量比）など、ポリエステルに

イラメツシユムるい過90%（重量）以上の粉末状ポリアミドを均一分散させ、次いでフィルム又はシート化することにより上記欠点を克服しきわめて工業的に有利に接着剤フィルム又はシートと製造することが可能となつた。本発明方法を実施することにより得られる利点は、前記説明から明らかであるが、更に詳細に説明する。第一の利点は、ポリアミドとポリアミドに対する硬化剤となりうるエポキシシランの反応性は常態下に於てエポキシシランがポリアミド以外の樹脂に包含されるためきわめて小さく、保存安定性が大巾に向上し、しかも使用条件下においてはポリアミドが溶解し、エポキシシランと十分に接触反応し、架橋が進行するので、すぐれた接着性が発揮されることであり、又第二の利点は、溶剤の選定がきわめて広範囲に実施でき、引火性、毒性、公害及びコストの面で有利となることである。

次に本発明方法を具体的に説明する。

ポリアミドに対する非溶剤に溶解可能な樹脂は

対してはメチルエチルケトン/トルエン（1/1重量比）、ベンゼン、トリクロルエチレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、塩素化炭化水素、フェノキシ樹脂に対してはメチルエチルケトン、アクリル樹脂に対してはメチルエチルケトン/トルエン（1/1重量比）ポリウレタンに対してはテトラヒドロフラン、ジクロヘキサノン、ネオブレンゴムに対してはトルエン、酢酸エチルなどというように、それぞれの樹脂に適した溶剤を用いればよく、又²種以上の樹脂を用いる場合は、それぞれの樹脂に適した溶剤の混合物を用いればよく、もちろんそれぞれの樹脂を溶解する溶剤があれば³種の溶剤でよい。この際ポリアミドに対する良溶剤、たとえばメタノール、フェノール、ギ酸などを使用すると均一分散体がえられないので使用できないが、上記の如くケトン、エステル、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エーテル、炭素数3以上のアルコールなどから選ぶことが出き、溶解する樹脂の濃度は1~30%（重量）以下

同じ)好ましくは5~20%である。濃度が低くすぎると溶液中に分散するポリアミドの安定性が不良となり沈降しやすくなる傾向にあり、シート化が困難となる。逆に濃度が30%をこえると得られたシートによる接着性が不良となる傾向にある。

かゝる溶液中に分散するポリアミドの粒径は重要な因子である。ポリアミドの粒径の大きなものを用いるとフィルム化の際に均一なものがえられず、接着強度のバラツキの原因となる。本発明に於いて使用するポリアミドは、150タイラー(Tyler)メッシュをい(J I B呼び径105 μ)を重量で90%以上通過する粒子を含む粉体である。

溶液中に分散するポリアミドの量は、溶解する樹脂の濃度によつて異なるが、溶解する樹脂100部(重量以下同じ)に対し10~1000部(溶液100部に対しては5~100部程度である)が好ましい。

かくて得られた分散体に種々の添加剤、例えば

ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ 81 2632-2635(1959)に記載されている化合物が含まれ、代表的な化合物としては、アグリッドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどを挙げることができる。

かゝるエポキシシランは、ポリアミド100部(重量部)に対し1~10部が好ましく用いられる。エポキシシランが少ない場合接着強度が低下する傾向にあり、又あまり多い量でも接着強度が低下する。

ポリアミドに対する非溶剤に樹脂を溶解する方法は、常温又は加温下、攪拌しながら、溶剤の中に樹脂をペレット状、ブロック状又は粉末状で投入し、所定時間攪拌を続けることにより溶解でき、更に場合によつては伊過などを実施しても良い。エポキシシランは樹脂と同時に又は溶解後投入してさしつかえない。ポリアミドを分散する方法は、効果的な攪拌条件下常温に於

モンモリロナイト、合成微粉シリカ、極微細沈降炭酸カルシウム、^ホ有層ペントナイト、金属石けん、ワックス、重合油などの増粘剤、可塑剤、安定剤、紫外線吸収剤及び^ホ塊れ止め剤などを添加することも可能である。

ポリアミドの種類としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン610などのナイロン及びこれらの共重合体、^ジダイマー酸と^ジアミンの組合により得られるポリアミド、及び^ニメトキシメチルポリアミドなどがあげられる。

これらを粉末状にする方法としては、冷凍粉碎による方法、溶液中からの方法、噴霧乾燥法などがあり、かゝる方法は、例えば特公昭41-13621号公報、同昭43-1100号公報、同昭38-38号公報などに記載されている。本発明に於いて溶液中に溶解するエポキシシランは、分子内に硅素原子を含み、かつ硅素原子にアルコキシ^基などの加水分解^基を有する化合物で、例えば米国特許2946701号明細書、

て連続的又は間欠的に粉末^を供給することにより均一な分散体とすることができる。

かくて得られた分散体からフィルム又はシートを形成する方法としては、ステンレス鋼板、離型紙、ポリエチレンシート、ポリエステルシート及びガラスなどの上に流し、いわゆる“キャストイング方式”によりシート化でき、更に、織布、ガラスクロス、アルミニウムシート、不織布などに含浸又はコーティングすることにより支持体付きのシートに成形することも、可能である。溶剤の乾燥は、150℃以下、好ましくは120℃以下で実施するのが良い。

本発明の接着剤に適した被着体としては、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、スズなどの金属、ガラス、セラミックス、紙、木材、プラスチックなどがあげられる。

本発明の接着剤による接着方法及び接着条件は、例えば金属同志を接合しようとするとき、金属をトリクロルエチレン、アセトン等で洗淨したのち、金属間に接着剤フィルム又はシートをは

さみ、熱プレスにて加圧下加熱し、次いで冷却することにより接層でき、あるいは治具により固定したのちオーブンに入れ所定時間加熱処理を施したのち、オーブンから取り出し、放冷することにより接層できる。

加熱処理条件は、使用する樹脂の種類、配合比などによつて変るが、通常は使用するポリアミドの融点以上の温度、例えば100～300℃、数秒～9.0分である。接層時に適当な手段により加圧することは接層強度のバラツキを小さくする上からも好ましく、その圧力は0.2 kg/cm²以上が良い。

以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

尚、部及び％は重量基準である。

実施例 1

シクロヘキサノン/メチルセロソルブ(50/50重量比)100.0部にフェノール樹脂(ユニオンカーバイド社製BEP-A-5904)10部、ポリビニルブチラール樹脂(電気化学工業社製

ラス板上に流し、バーコーターにてシート化すると厚み110μmの均質なシートがえられた。

実施例 3

フェノキ樹脂(ユニオン・カーバイド社製)90部、アクリル樹脂(三菱樹脂社製アクリコンAC)10部及びダー(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン10部をメチルエチルケトン550部に溶解した。かくて得られた溶液に静電塗布平均粒径60μm、150メッシュ通過100%の11ナイロン粉末300部を分散した。得られた分散体をテترون平織り繊維(厚さ170μm)にコーターを用いて含浸乾燥させるとテترون繊維を支持体とする厚み310μmのシートが得られた。

実施例 4

ネオブレンゴム(昭和ネオブレン社製)95部、フェノール樹脂(ユニオン・カーバイド社製BEP-2620)10部、エポキシ樹脂(シエル社製エビコート1001)5部、テトラヒドロ無水フタル酸5部及びアーグリシドキシプロピルトリメ

トキシシラン10部及びアーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン10部を溶解し、得られた溶液に150メッシュ通過100%の6/6/12共重合ナイロン粉末(融点120℃)500部及び合成微細シリカン粉末(アエロジール 300)1部を均一に分散した。

得られた分散体は安定であり、この分散体をガラスクロス(平織り58g/m²)にコーターにて含浸、乾燥させると厚み220μmのガラスクロスを支持体とする均質なシートが得られた。

実施例 2

熱可塑性ポリウレタン樹脂(日本ポリウレタン社製パラブレン225)をテトラヒドロフランに溶解し15%溶液とした。この溶液100部に対しエポキシ樹脂(シエル社製エポコート828)1部及びアーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン1部と加え均一に溶解し、更に共重合ナイロン粉末(Dr. Plate社H104P 0～80μm、150メッシュ通過95%以上)60部を分散するとどろどろした高粘性の分散体がえられた。ガ

トキシシラン10部をメチルエチルケトン/トルエン(50/50重量比)500部に溶解すると固形分20%の粘性溶液が得られる。

この溶液100部に実施例1と同一のナイロン粉末35部を攪拌下分散させた。

得られた分散溶液を不織布(ユニチカ製スパンボンド、ポリエステル系40g/m²)の両面にコーティングし、乾燥したところ全厚み270μmの白色シートが得られた。

接層試験例

上記実施例1～4で得たシートを用いて以下の接層試験を行った結果を第1表に示す。

厚み0.6mmのJIS H 4000 A1050P(アルミニウム)100×100%のプレートをトリクロルエチレン蒸気で洗浄したものを被層体として用いた。

上記2枚の被層体の半分(50×100%)にわたつて上記実施例1～4のシートをはさみ熱プレスにて若干の加圧下220℃、5分の条件で接層した。接層終了後、接層させた部分と接層させな

手続補正書

昭和51年3月2日

特許庁長官 片山石郎 殿

い部分を含むように1cm巾に切りとると丁度半分が接着された状態のテストピースが得られた。このテストピースについてT-はくり強度を測定した。

なお、実施例1～4のシートを製造後10日以内に使用した例を第1欄に、室内に6カ月放置したシートを用いた例を表の第2欄に、製造後10日以内に使用し、接着片を1cm巾に切断後各種耐久テストを実施した結果を第3欄以後に示した。T-はくり強度の測定条件は温度25℃、引張速度200mm/分である。

第1表

欄	1	2	3	4	5
T-はくり強度 (kg/cm)	初期強度	6カ月放置後のシートによる接着強度	ウエザーオーナーター500時間照射後の強度	熱水(80℃)10日間浸漬後の強度	ガソリン(25℃)30日浸漬後の強度
実施例1	15.5	15.3	15.1	14.7	15.5
2	14.8	15.0	13.9	14.5	14.9
3	11.9	12.5	12.5	10.5	12.0
4	12.6	13.0	12.9	11.6	12.5

1. 事件の表示

昭和51年特許願第 5449 号

2. 発明の名称

フィルム状接着剤の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

居所 東京都港区西新橋1の14の1

名称 (303) 東亜合成化学工業株式会社

代表取締役 小森 隆

4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書第5頁上から9行目に

「タクベツト」とあるを

「タフベツト」と補正する。

(2) 明細書第5頁上から14行目に

「AL」とあるを「AC」と補正する。

(3) 明細書第10頁上から4行目に

「鋭板」とあるを「鋭板」と補正する。

(4) 明細書第12頁上から13行目に

「225」とあるを「228」と補正する。

(5) 明細書第13頁上から4行目に

「フェノキ樹脂」とあるを

「フェノキシ樹脂」と補正する。